



Государственный комитет  
СССР

по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 899464

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 11.04.80 (21) 2927835/23-26

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.01.82. Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 23.01.82

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

C 01 B 33/00

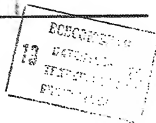
(53) УДК 546.28  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Л. Э. Горш и Н. И. Машкевич

(71) Заявитель

Институт неорганической химии СО АН СССР



## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА КРЕМНИЯ

1

Изобретение относится к препаративной неорганической химии и касается способов получения дисульфида кремния, который находит применение в качестве вещества-источника летучего соединения кремния и как исходное вещество для синтеза кремний-органических соединений.

Известен синтез дисульфида кремния из элементов в вакуированной ампуле, разработанный Малатестой, согласно которому кремний и сера смешивается в порошкообразном состоянии с небольшим количеством  $\text{BaO}_2$  (в качестве катализатора). Синтез ведут при  $750^\circ\text{C}$  с последующей очисткой продукта вакуумной сублимацией, выход 75% [1].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ Альвареса-Тостедо и Харлоу, согласно которому 1 моль кремния перетирается в ступке с 2,5 моль серы и смешивается со стеклянной ватой из пирекса. Синтез ведут в вакуированной ампуле при  $900-1000^\circ\text{C}$ .

После окончания реакции отгоняется избыток серы, а получившийся продукт — спек

2

непрореагировавшего кремния, стекловаты и дисульфида кремния подвергают многократной вакуумной сублимации в другой ампуле. Выход чистого продукта 80% [2].

Недостатками способа являются:

1. Низкий выход готового продукта, что объясняется невозможностью полной гомогенизации исходных веществ со стеклянной ватой, это приводит к образованию спека, который представляет из себя смесь серы, кремния, дисульфида кремния и стекловаты. Кроме того, все дальнейшие манипуляции по очистке связаны с размеднением и перегрузкой продукта реакции в специальные ампулы для вакуумной сублимации, что приводит к дополнительным потерям дисульфида кремния в результате его гидролиза влагой воздуха.

2. Низкая чистота продукта, что объясняется наличием в реакционной смеси стекловаты. Кроме того, при вакуумной сублимации происходит взаимодействие оставшегося непрореагировавшего кремния с дисульфидом кремния на

5

10

15

20

реакции  $\text{Si}_{\text{ТВ}} + \text{SiS}_{\text{ТВ}} \rightarrow 2\text{SiS}_{\text{ТВ}} \rightarrow 2\text{SiS}_{\text{ТВ}}$  образование моносulfидов кремния требует именно многократной вакуумной сублимации готового продукта.

3. Взрывоопасность данного синтеза, что объясняется невозможностью полностью гомогенизировать исходную реакционную смесь. При температуре синтеза, а именно 900–1000°C, давление насыщенного пара серы значительно превышает 1 атм. а реакция кремния с серой происходит с выделением большого количества тепла, т. е. из-за неравномерного разогрева реакционной смеси возможен взрыв.

Цель изобретения — повышение выхода готового продукта, повышение чистоты продукта и безопасное ведение процесса.

Поставленная цель достигается способом получения дисulfидов кремния, включающим взаимодействие кремния и избытка серы при нагревании в вакуумированной ампуле, сублимацию полученного продукта с последующей отгонкой избытка серы, причем кремний берут в виде пластины и взаимодействие ведут в двухсекционной вакуумированной ампуле в интервале температур в секции, содержащей серу 250–400°C, и в секции, содержащей кремний 900–1000°C, а отгонку избытка серы ведут в той же ампуле (промежуточная зона — осаджение — 550–700°C).

Выбран метод ампульного синтеза в вакууме, с использованием двухсекционной ампулы из кварцевого стекла и качестве реакционного сосуда, где кремний в виде пластины помещается с одного края одной секции, а сера (элементарная) в специальной дополнительной ампуле в другую секцию реакционного сосуда.

При этом весь реакционный сосуд вакуумированный и отпаянный помещается в печь с градиентом температуры таким образом, что в процессе синтеза реализуются три зоны: зона — 250–400°C серы элементарной, 900–1000°C — зона реакции и зона осаднения получаемого продукта — 550–700°C.

Пары серы, диффундируя из одной зоны в другую, реагируют с поверхностью кремния с образованием дисulfидов, который сублимируя оседает в промежуточной части реакционного сосуда — в зоне осаднения. Поскольку поверхность кремния мала, так как взят не порошок, а пластины кремния, то реакция идет медленно без сильного разогрева, а общее давление в системе определяется давлением насыщенного пара серы, т. е. самой низкой температурой реакционного сосуда — 250–400°C что дает несколько десятков мм рт. ст. и является взрывобезопасным.

Синтез и одновременная рафинизация дисulfидов кремния происходит согласно способу в условиях диффузионного переноса газообраз-

ных компонентов, поэтому в ампуле целесообразно иметь давление ниже 1 атм (т. кин. серы 444,6°C), выбранные температуры для зоны серы отвечают условию: 250–400°C. При температуре ниже 250°C давление пара серы и скорость ее диффузии таковы, что в зоне кремния (900–1000°C) ее концентрации будет недостаточно и пойдет процесс с образованием летучего продукта моносulfидов кремния, который в зоне осаднения диспропорционирует на кремний и дисulfид кремния и загрязняет получившийся продукт.

Температура в зоне кремния 900–1000°C выбрана потому, что взаимодействие кремния с серой идет бурно с большим выделением тепла, поэтому при температуре более 1000°C возможен сильный локальный разогрев поверхности кремния, который приведет к оплавлению продукта реакции (температура плавления дисulfидов кремния — 1090°C), а появление жидкой фазы на поверхности кремния приведет к закрытию его поверхности коркой расплава, а значит затруднит доставку серы к этой поверхности, что приведет к сильному замедлению процесса.

Кроме того, расплавленный дисulfид кремния взаимодействует с кварцем с образованием летучей массы, что приведет к снижению выхода чистого вещества.

После полной сульфидизации кремния и сублимации продукта в зону осаднения (8–15 ч) реакционный сосуд вынимается из печи и избыток серы отгоняется в секцию, где помещается ампула с серой. При этом секция реакционного сосуда с дисulfидом кремния прогревается в печи до 300°C, а остальная часть находится при комнатной температуре или охлаждается жидким азотом. После отгонки серы реакционный сосуд перемещается в место перегретости. Таким образом, полученный рафинированный дисulfид кремния остается в одной ампуле, а остаток серы — в другой.

Ампулу с полученным веществом помещают в сухой бокс, вскрывают и отбирают пробу вещества на химический и рентгенофлуоресцентный анализ.

Избыток серы должен составлять 5–10%.

Предлагаемый температурный интервал позволяет вести синтез в мягких условиях, а при задании средних значений температур, а именно: в зоне серы 325–75°C, в зоне кремния 950–50°C, вести процесс без жесткости термостатирования.

Пример 1. В двухсекционной кварцевой реакционной ампуле в разные ее секции помещают 2 г кремния КЭФ — 0,5 в виде пластины и 4,3 г серы ОСЧ в отдельной, специально подготовленной ампуле, завакуумируют, отпаяют и нагревают в печи с градиентом тем-

порагугры так, что сера находится при 250°C, кремний — 900°C, а получающийся продукт — дисульфид кремния сублимирует в промежуточную зону осаждения при 550–700°C. После окончания процесса, через 8 ч в секцию, где помещалась сера, отгоняется ее избыток и реакционный сосуд переплавляется в месте перетяжки. Выход по кремнию приблизительно 100%.

Полученное вещество идентифицируют химическим, рентгенофазовым и спектральным анализами, откуда следует, что состав полученного продукта отвечает формуле дисульфида кремния  $\text{SiS}_2$  найдено  $\text{Si } 30,6 \pm 0,3 \text{ вес.}\%$  (теоретически 30,5),  $\text{S } 69,5 \pm 0,2 \text{ вес.}\%$  (теоретически 69,5), а структура отвечает ромбической модификации  $\text{SiS}_2$ , содержание микропримесей, вес.-%:  $1 \cdot 10^{-4} \text{ Mg}$  и  $\text{Al}$ ;  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ni}$ ,  $\text{Ca}$ ; остальные менее  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Пример 2. В двух-секционный кварцевый реакционный сосуд в разные его секции помещают 2,5 г кремния КЭФ — 0,5 в виде пластин и 5,5 г серы ОСЧ в отдельной, специально подготовленной ампуле так, что сера находится при 400°C, кремний — 1000°C, а получающийся продукт — дисульфид кремния сублимирует в промежуточную зону осаждения при 550–700°C.

После окончания процесса, через 15 ч в секцию, где помещалась сера отгоняется ее избыток и реакционный сосуд переплавляется в месте перетяжки. Выход по кремнию приблизительно 100%.

Полученное вещество идентифицируют химическим, рентгено-фазовым и спектральным анализами, откуда следует, что состав полученного продукта отвечает формуле дисульфида кремния  $\text{SiS}_2$  найдено  $\text{Si } 30,5 \pm 0,2 \text{ вес.}\%$

(теоретически 30,5),  $\text{S } 69,6 \pm 0,3 \text{ вес.}\%$  (теоретически 69,5), а структура отвечает ромбической модификации  $\text{SiS}_2$ , содержание микропримесей, вес.-%:  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Mg}$  и  $\text{Al}$ ;  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ni}$ ,  $\text{Ca}$ ; остальные менее  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Таким образом, предлагаемый способ позволяет повысить выход готового продукта и довести его до 100%, повысить чистоту дисульфида кремния: благодаря использованию исходных продуктов квалификации ОСЧ и отсутствию побочных продуктов в реакции, готовый продукт содержит минимальное количество примесей. Весь синтез проходит во взрывобезопасных условиях.

#### Формула изобретения

Способ получения дисульфида кремния, включающий взаимодействие кремния и избытка серы при нагревании в вакуумированной ампуле, сублимацию полученного продукта с последующей отгонкой избытка, серы, отляченной с тем, что, с целью повышения выхода готового продукта и повышения его чистоты, а также повышения безопасности процесса, кремний берут в виде пластин и взаимодействие ведут в двухсекционной вакуумированной ампуле в интервале температур в секции, содержащей серу 250–400°C, и в секции, содержащей кремний 900–1000°C, а отгонку избытка серы ведут в той же ампуле.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Z. Malatesta, bazzetta chimica italiana. "Chemical Abstracts", 1949, 43, 8, p. 2884.
2. Патент США No 2589653, кл. 23–206, 1952.

Редактор Н. Рогулин

Составитель К. Ягунов

Техред М.Гергель

Корректор У. Пономаренко

Заказ 12042/25

Тираж 513

Подписное

ВНИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4